

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3902 103 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 39 02 103.3
㉑ Anmeldetag: 25. 1. 89
㉒ Offenlegungstag: 2. 8. 90

㉓ Int. Cl. 5:
C 08 F 291/00

C 08 F 285/00
C 08 F 2/24
C 09 D 151/00
// (C08F 291/00,
220:04,222:02,220:16,
212:08,226:00,257:02,
259:04,265:04,265:08)
(C08F 285/00,220:34,
220:60,
226:06) C08F 4/04,
4/30,4/32,4/40,
C08L 51/06,
C09D 5/02

DE 3902 103 A 1

㉔ Anmelder:
Röhm GmbH, 6100 Darmstadt, DE

㉕ Erfinder:
Langerbeins, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 6070 Langen,
DE; Klesse, Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr., 6500 Mainz,
DE; Tessmer, Dieter, 6090 Rüsselsheim, DE; Elser,
Wilhelm, 6103 Griesheim, DE; Geyer, Hans-Jürgen,
6109 Mühlthal, DE

㉖ Bindemittel für wäßrige Glanzfarben

Das erfindungsgemäße Bindemittel für wäßrige Glanzfarben enthält in einer wäßrigen Phase dispergierte Teilchen eines mehrphasigen Emulsionspolymerisats, das aus

a) einem Kernmaterial mit einer Glasübergangstemperatur über 40°C und

b) einem Schalenmaterial mit einer Glasübergangstemperatur unter 70°C, jedoch mindestens 20 K unter der des Kernmaterials,

aufgebaut ist. Die Teilchen haben einen mittleren Durchmesser unter 200 nm. Am Aufbau des Schalenmaterials ist ein Emulsionspolymerisat mit wenigstens 4 Gew.-% einer äthylenisch ungesättigten Carbonsäure und mehr als 80 Gew.-% eines oder mehrerer Monomere der Gruppe Styrol und Alkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure beteiligt. Mit dem Bindemittel erzeugte Überzüge zeichnen sich durch einen hohen Blockpunkt aus.

DE 3902 103 A 1

BEST AVAILABLE COPY

BUNDESDRUCKEREI 06. 90 008 031/97

10/60

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Bindemittel für wäßrige Glanzfarben mit niedriger Mindestfilmbildungstemperatur, hohem Blockpunkt und guten Verlaufeigenschaften, enthaltend in einer wäßrigen Phase dispergierte Teilchen eines mehrphasigen Emulsionspolymerisats.

Stand der Technik

Bindemittel für pigmentierte Anstrichfarben, die Überzüge mit hohem Blockpunkt und mehr oder weniger hohem Glanz ergeben, sind aus der DE-C 26 59 133 bekannt. Sie werden durch Emulsionspolymerisation von Acrylestern in Gegenwart abgebauter Stärke hergestellt.

Aus der DE-A 34 43 964 sind Bindemittel für Anstrichfarben bekannt, die in einer wäßrigen Phase dispergierte Teilchen eines mehrphasigen Emulsionspolymerisats enthalten, das aus einem harten Kernmaterial und einem weichen Schalenmaterial aufgebaut ist. Das Kernmaterial enthält Einheiten eines Carbonsäuremonomers. Am Aufbau des Schalenmaterials können Comonomere mit Ureidogruppen beteiligt sein. Glanz und Verlauf der mit diesen Bindemitteln hergestellten Anstriche sind nicht befriedigend.

Aufgabe und Lösung

Es sollte ein Bindemittel für wäßrige Glanzfarben gefunden werden, das sich durch gute Verlaufeigenschaften, eine niedrige Mindestfilmbildungstemperatur und gute Rührstabilität der damit hergestellten Anstrichfarben auszeichnet und dem Anstrich einen hohen Blockpunkt, hohen Glanz und gute Haftung an alkydharzgebundenen Untergründen verleiht.

Die Aufgabe wird durch die Bindemittel gemäß den Patentansprüchen gelöst. Es wurde gefunden, daß die geforderten Eigenschaften bei einem mehrphasigen Emulsionspolymerisat erreichbar sind, wenn die Latexteilchen des Emulsionspolymerisats eine geringe Größe haben und wenn das Kernmaterial hart und das Schalenmaterial weich sind und dieses weitgehend aus stark hydrophoben Monomeren sowie einem verhältnismäßig großen Anteil an carboxylgruppenhaltigen Monomeren aufgebaut ist. Es wurde weiterhin festgestellt, daß durch einen speziellen Einbau von stickstoffhaltigen Hafumonomeren in das Schalenmaterial auch in Gegenwart von Carbonsäuregruppen eine vorzügliche Haftung an alten Alkydharzuntergründen erreicht wird.

Ausführung der Erfindung

Der wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Bindemittels ist das mehrphasige Emulsionspolymerisat. Es wird durch mehrstufige Emulsionspolymerisation in wäßriger Phase erzeugt, wobei das in der ersten Stufe erzeugte Polymerisat als Kernmaterial und das in den nachfolgenden Stufen erzeugte Polymerisat als Schalenmaterial bezeichnet wird.

Als "Phase" wird dabei ein Emulsionspolymerisat bezeichnet, das in einem zeitlich begrenzten Abschnitt der mehrstufigen Emulsionspolymerisation erzeugt wird und dessen Zusammensetzung sich von der der vorausgehenden bzw. nachfolgenden Phase unterscheidet. Man spricht auch von Mehrstufen-Emulsionspolymerisation oder Pfropfpolymerisation. Die Phasen können in jedem Latexteilchen einen kugelförmigen Kern und eine oder mehrere, den Kern umgebende Schalen bilden, jedoch ist eine solcher Aufbau für die erfindungsgemäßen Emulsionspolymerisate weder erwiesen noch grundsätzlich erforderlich. Es wird jedoch angenommen, daß die Phasen auf jeden Fall räumlich von einander geschiedene, aber einander berührende Domänen bilden.

In der ersten Stufe werden die Teilchen gebildet, die in den nachfolgenden Stufen auf ihre endgültige Größe weiterwachsen. Nach Abschluß der ersten Stufe werden in der Regel keine oder wenig neue Teilchen gebildet.

Der mittlere Teilchendurchmesser wird in an sich bekannter Weise durch die Anzahl der entstehenden Latexteilchen gesteuert. In der Regel werden bereits zu Beginn der ersten Stufe alle Teilchen gebildet. Die Konzentration des Emulgiermittels in der Anfangsphase der Emulsionspolymerisation hat daher entscheidenden Einfluß auf die Teilchenzahl und damit auf die Teilchengröße. Sobald die ursprünglich gebildeten Latexteilchen zu wachsen beginnen, adsorbieren sie den verfügbaren Emulgator an ihrer schnell wachsenden Oberfläche, so daß keine neuen Wachstumskeime mehr gebildet werden. Üblicherweise gibt man im Laufe der Emulsionspolymerisation weiteres Emulgiermittel hinzu, um die neu entstehende Polymerisatoberfläche ausreichend mit Emulgiermittel abzudecken. Dabei sollte aber ein Anstieg der freien Emulgiermittelkonzentration über die kritische Mizellbildungskonzentration zu jedem Zeitpunkt nach der Teilchenbildungsphase möglichst vermieden werden. Das verfügbare Monomer bzw. Monomeregemisch wird dann ausschließlich für das Wachstum der ursprünglichen Keime verbraucht.

Das Verhältnis der Wasserphase zur Gesamtmenge der in beiden Stufen verwendeten Monomeren wird entsprechend dem gewünschten Feststoffgehalt der herzustellenden Kunststoffdispersion gewählt; er liegt meistens zwischen 30 und 60 Gew.-%. Das Monomer bzw. Monomeregemisch zur Bildung der ersten Stufe kann insgesamt im Polymerisationsgefäß in Form einer wäßrigen Emulsion vorgelegt oder teilweise oder ganz im Laufe der ersten Stufe zudosiert werden. Nach dessen Polymerisation wird das Monomer oder das Monomeregemisch für die zweite Stufe auf einmal oder allmählich zugesetzt und ebenfalls polymerisiert. In gleicher Weise kann eine dritte Stufe folgen. Die Polymerisation wird in allen Stufen durch übliche radikalische Initiatoren, wie Alkali- oder Ammonium-peroxodisulfat, Azo-bis-isobutyronitril, 4,4'-Azo-bis-cyanvaleriansäure, tert.-Butylperpivalat oder tert.-Butylhydroperoxid ausgelöst. Zur Bildung eines Redox-Systems können zusammen mit den peroxidischen Initiatoren reduzierende Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Natriumpyrosulfit, Natriumhydroxymethylsulfonat oder Ascorbinsäure, gegebenenfalls in Kombination mit Schwermet-

tallsalzen, wie Eisen-II-Sulfat. Die Polymerisationstemperatur liegt in der Regel zwischen 60 und 90°C und wird durch Kühlung des Ansatzes aufrechterhalten.

Als Emulgiermittel eignen sich die üblichen wasserlöslichen Emulgatoren vom anionischen, kationischen oder nichtionischen Typ.

Da die erfindungsgemäßen Kunststoffdispersion sehr kleine Teilchen enthalten, muß in der Anfangsphase eine große Zahl von Keimen gebildet und eine entsprechend hohe Emulgatorkonzentration eingestellt werden. Die geeignete Emulgiermittelmengende wird für das jeweilige polymerisationssystem durch Vorversuche ermittelt, indem man von einer üblichen Emulgatormenge, beispielsweise 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Wasserphase, ausgeht und, falls die entstehenden Teilchen zu groß oder zu klein sind, die Emulgiermittelmengende beim nächsten Vorversuch vergrößert oder verkleinert. Im übrigen sind dem Fachmann Maßnahmen zur Beeinflussung der Teilchengröße bekannt; vgl. Sütterlin, Kurth, Markert in "Makromolekulare Chemie", 177 (1976), S.1549 – 1565.

Unter dem Ausdruck "mittlerer Teilchendurchmesser" wird hier der Gewichtsmittelwert des Teilchendurchmessers verstanden. Er kann nach bekannten Methoden, beispielsweise durch Trübungs- oder Streulichtmessungen, ermittelt werden. Besonders geeignet ist die Methode der Photonen-Korrelations-Spektroskopie. Die Teilchengröße soll unter 200 nm, vorzugsweise unter 170 nm und insbesondere unter 140 nm liegen. Im Bereich von 80 bis 120 nm wurden die vorteilhaftesten Ergebnisse erzielt.

Der Aufbau des Kern- und des Schalenmaterials

Das Kernmaterial, das in der ersten Polymerisationsstufe gebildet wird, ist durch eine Glasübergangstemperatur über 40°C, vorzugsweise 90 bis 150°C, gekennzeichnet. Am Aufbau des Kernmaterials sind überwiegend hartmachende Monomere beteiligt; darunter werden Monomere verstanden, deren Homopolymere eine Glasübergangstemperatur von mindestens 80°C haben, z.B. Styrol, alpha-Methylstyrol, Acryl- und Methacrylnitril, Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, sec. Butyl-, Cyclohexyl-methacrylat oder Vinylchlorid. Vernetzende Comonomere mit zwei oder mehr, beispielsweise 2 bis 6, polymerisierbaren Kohlenstoff-Doppelbindungen im Molekül, wie Vinyl- oder Allylacrylat oder -methacrylat, Dioldiacrylate und -methacrylate, Methylen-bis-acrylamid oder -methacrylamid, werden vorzugsweise in üblichen geringen Mengen, z.B. 0,01 bis 5 Gew.-%, mitverwendet und wirken sich vorteilhaft auf die hier diskutierten Produkteigenschaften, wie Mindestfilmbildungstemperatur, Filmhärte oder -klebrigkeit oder den Blockpunkt aus.

Das Kernmaterial macht 5 bis 45 Gew.-% des gesamten Emulsionspolymerisats aus und somit auch einen gleichgroßen Anteil an dem insgesamt verarbeiteten Monomerengemisch. Vorzugsweise liegt der Anteil des Kernmaterials bei 10 – 40%.

Das Schalenmaterial macht dementsprechend 95 bis 55, bevorzugt 90 bis 60 Gew.-% des mehrstufigen Emulsionspolymerisats bzw. der zu seiner Herstellung eingesetzten Monomerengemische aus. Für das Schalenmaterial ist eine Glasübergangstemperatur unter 70°C, vorzugsweise 0 bis 50°C, charakteristisch. In jedem Fall liegt die Glasübergangstemperatur des Schalenmaterials wenigstens 20 Kelvin (K) unter der des Kernmaterials.

Diese Eigenschaft sowie der erfindungsgemäß erforderliche hydrophobe Charakter des Schalenmaterials werden durch seinen überwiegenden Aufbau aus Alkylestern der Acryl- und Methacrylsäure mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und gegebenenfalls Styrol gewährleistet. Bevorzugte Ester dieser Gruppe sind n-Butylacrylat und -methacrylat und 2-Äthylhexyl-acrylat und -methacrylat. Styrol kann soweit mitverwendet werden, wie die Glasübergangstemperatur des Schalenmaterials den Grenzwert von 70°C nicht überschreitet, jedoch wird sein Anteil im Interesse einer hohen Witterungsbeständigkeit vorzugsweise unter 10 Gew.-%, insbesondere unter 5 Gew.-% des Schalenmaterials gehalten. Niedere Alkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylrest verleihen dem Schalenmaterial hydrophile Eigenschaften und dürfen daher höchstens in einem Anteil von 30 Gew.-%, vorzugsweise unter 10 Gew.-% vorhanden sein.

Ein wesentlicher Bestandteil des Schalenmaterials ist ein Carboxylgruppen aufweisendes Emulsionspolymerisat. Die carboxylgruppentragenden Einheiten machen mindestens 4 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des in dieser Stufe erzeugten Emulsionspolymerisats, aus. Sie werden aus äthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Carbonsäuren, wie Acryl- und/oder Methacrylsäure, Malein-, Fumar- oder Itakonsäure gebildet. Es ist vorteilhaft, die ungesättigte Carbonsäure nicht gleichmäßig in das Schalenmaterial einzubauen, sondern sie in einem begrenzten Zeitabschnitt während der Polymerisation der Monomeren einer Stufe in entsprechend höherer Konzentration zuzusetzen.

Vorzugsweise ist am Aufbau des Schalenmaterials ein stickstoffhaltiges Haftmonomer beteiligt. Sein Anteil kann z.B. 1 bis 10 Gew.-% des Schalenmaterials betragen. Dazu gehören äthylenisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Monomere mit einer Amino-, Ureido- oder N-heterocyclischen Gruppe, wie Dialkylaminoalkylester und Dialkylaminoalkylamide der Acryl- und/oder Methacrylsäure, insbesondere solche mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen in den Alkylresten, radikalisch polymerisierbare Derivate des Harnstoffs oder des Äthylen- oder Propylenharnstoffs. Beispiele für Haftmonomere sind Dimethylaminoäthyl-acrylat und -methacrylat, Diäthylaminoäthyl-acrylat und -methacrylat, Dimethylamino-propyl-acrylat und -methacrylat, 3-Dimethylamino-2,2-dimethylpropyl-1-acrylat und -methacrylat, 2-N-Morpholino-äthyl-acrylat und -methacrylat, 2-N-Piperidino-äthyl-acrylat und -methacrylat, N-(3-Dimethylaminopropyl)-acrylamid und -methacrylamid, N-(3-Dimethylamino-2,2-dimethylpropyl)-acrylamid und -methacrylamid, N-Dimethylaminomethyl-acrylamid und -methacrylamid, N-Diäthylaminomethyl-acrylamid und -methacrylamid, N-(4-Morpholinomethyl)-acrylamid und -methacrylamid, Vinylimidazol, Vinylpyrrolidon, N-(2-Methacryloyl-oxäthyl)-äthylenharnstoff, N-(2-methacryloxyacetamidoäthyl)-N,N'-äthylenharnstoff, Allylalkyläthylenharnstoff, N-Methacrylamidomethyl-harnstoff, N-Methacryloyl-harnstoff, N-(3-[1,3-Diazacyclohexan-2-on]-propyl)-methacrylamid, 2-(1-Imidazolyl)-äthylmethacrylat, 2-(1-Imidazolidin-2-on)-äthyl-methacrylat. Besonders bevorzugt ist N-(2-Methacryloyloxyäthyl)-äthylenharnstoff.

Um störende Wechselwirkungen zwischen den mehr oder weniger basischen Haftmonomeren und den carboxylgruppenhaltigen Monomeren zu vermeiden, hat es sich bewährt, daß das Schalenmaterial aus zwei Phasen, d.h. aus zwei in getrennten Stufen erzeugten Emulsionspolymerisaten besteht, von denen das eine die überwiegende oder gesamte Menge, z.B. 90–100%, der äthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Carbonsäure und das andere die überwiegende oder gesamte Menge, z.B. 90–100%, des Haftmonomeren enthält. Der erfindungsgemäß anzuwendende Anteil der ungesättigten Carbonsäure ist immer auf das Gewicht der jeweils erzeugten Phase bezogen. Vorzugsweise wird die Phase, die das Haftmonomer enthält, nach der Phase, die die ungesättigte Carbonsäure enthält, erzeugt. Das Mengenverhältnis der beiden Phasen, die zusammen genommen das Schalenmaterial bilden, kann z.B. zwischen 10 : 1 und 1 : 10 liegen und beträgt vorzugsweise 2 : 1 bis 1 : 2. Im übrigen gilt für beide Phasen in gleicher Weise das zum Aufbau des Schalenmaterials Gesagte.

Selbstverständlich können bei der Herstellung der neuen Kunststoffdispersionen allgemeine Erkenntnisse auf dem Gebiet der Emulsionspolymerisation in sachgerechter Weise angewendet werden. Dies betrifft z.B. die Mitverwendung spezieller Comonomerer beim Aufbau des Kern- oder Schalenmaterials, die Einstellung des Molekulargewichts, bestimmter Teilchengrößenverteilungen oder die Anwendung bekannter Maßnahmen zur Verbesserung der Rührstabilität, der Pigmentierbarkeit oder der Froststabilität.

Zur Herstellung von Glanzfarben wird die Dispersion — in der Regel mit Ammoniak — auf einen pH-Wert im alkalischen Bereich, vorzugsweise pH 7 bis 9, eingestellt. Anorganische oder organische Pigmente werden in einer Pigment-Volumen-Konzentration von etwa 5 bis 30 eingesetzt, wobei jedoch in Abhängigkeit von den jeweiligen Pigmenteigenschaften die Grenze einzuhalten ist, oberhalb derer Glanz und Verlauf nicht mehr befriedigen. Diese Grenze wird bei organischen Pigmenten oft früher als bei anorganischen erreicht. Der erreichbare Verlauf wird durch die Mitverwendung von sog. assoziativen Verdickern wesentlich beeinflusst. Darunter werden wäßrige Dispersionen von Mischpolymerisaten aus ungesättigten Carbonsäuren, deren Alkyl- und Polyalkoxyalkylestern verstanden; geeignete Emulsionspolymerisate dieser Art sind z.B. in der EP-B 11 806 beschrieben. Der Anteil solcher Verdickungsmittel kann zwischen 1 und 10 Gew.-%, bezogen auf das in dem erfindungsgemäßen Bindemittel enthaltene Emulsionspolymerisat, liegen. Weitere übliche Zusätze für wäßrige Glanzfarben sind Filmbildungshilfsmittel, d.h. hochsiedende Lösungsmittel für das Emulsionspolymerisat, Zusätze zur Verbesserung des Wasserrückhaltevermögens und zur Verzögerung des Antrocknens, wie Äthylen- oder Propylenglykol, Dispergierhilfsmittel, wie Ammonium-polyacrylat, Entschäumungsmittel u. dergl.

Die Viskosität der Farbe wird mit Wasser auf einen Wert im Bereich von 500 bis 10 000 mPa · s eingestellt. Sie kann mit allen gebräuchlichen Methoden, d.h. durch streichen, rollen, spritzen, tauchen, gießen, rakeln oder drucken in einer Schichtdicke von 20 bis 100 Mikrometer auf das zu beschichtende Substrat aufgebracht werden. Dieses kann beispielsweise aus Metall, Holz, Kunststoff, Papier, Karton, Beton, Mauerwerk, Glas oder Keramik bestehen. Die Haftung auf vielen Substraten, insbesondere auf alten alkydharzgebundenen Anstrichuntergründen, wird durch einen Gehalt an Haftmonomeren in dem Schalenmaterial des Bindemittels wesentlich verbessert.

Die mit den erfindungsgemäßen Bindemitteln erzeugten Anstriche zeichnen sich durch einen hervorragenden Verlauf aus. Beim Streichen mit dem Pinsel sind nach dem Auftrocknen keine Pinselfurchen mehr zu erkennen. Nach vollständiger Trocknung weisen die Anstriche hohen Glanz und gute Blockfestigkeit auf.

Beispiele

A. Herstellung von Bindemitteldispersionen

Beispiel 3

In einem Reaktionsgefäß mit 2 l Fassungsvermögen ausgerüstet mit Rückflußkühler, Rührwerk und Zulaufgefäß, werden 0,99 g C15-Paraffinsulfonat-Na-Salz und 0,4 g Ammoniumperoxodisulfat in 400 g entsalztem Wasser bei 20 Grad C gelöst.

Zu dieser Lösung werden nacheinander die folgenden 3 Emulsionen bei 80 Grad C unter Rühren zudosiert.

Die 1. Emulsion besteht aus:

76,95 g Methylmethacrylat
76,95 g Isobutylmethacrylat
8,1 g Allylmethacrylat
2,77 g C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz
0,24 g Ammoniumperoxodisulfat
130,0 g entsalztes Wasser

Sie wird innerhalb von 48 Minuten zugegeben.

Nach einer Pause von 20 Minuten wird die 2. Emulsion, bestehend aus:

247,05 g Butylmethacrylat
44,55 g Butylacrylat
32,4 g Methacrylsäure
5,54 g C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz
0,49 g Ammoniumperoxodisulfat
260,0 g entsalztes Wasser

innerhalb von 96 Minuten zugegeben.

Nach weiteren 20 Minuten Pause wird die 3. Emulsion zugegeben:

247,05 g Butylmethacrylat

44,55 g Butylacrylat

32,4 g N-(2-Methacryloyloxyethyl)ethylenharnstoff

5,54 g C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz

0,49 g Ammoniumperoxodisulfat

260,0 g entsalztes Wasser

Danach wird der Ansatz noch eine Stunde bei 80 Grad C gehalten und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei 70 Grad C werden 0,66 g 1,4-Diisopropylbenzolmonohydroperoxid und 0,28 g Natriumhydroxymethylsulfonat zugegeben. Nach Einstellung der Dispersion auf pH 9,0 werden 29,7 g Octylphenoxypolyethoxyethanol (mittlerer Ethoxyierungsgrad 9) zugesetzt.

Dann wird die Dispersion filtriert. Sie hat einen Trockengehalt von 45%.

Beispiele 2-4

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren werden weitere Dispersionen hergestellt, wozu wäßrige Emulsionen 1, 2 und 3 mit den in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzungen verwendet werden. Die Dispersion nach Beispiel 2 hat pH 2,3.

Tabelle 1

Beisp. Nr.	Emulsion	Polymerisatzzusammensetzung	MFT	Brookfield Viskosität (mPa · s)	Teilchen-durchmesser (nm)
1	1	A-B-E = 47,5-47,5-5		5 900	100
	2	C-D-F = 76,25-13,75-10			
	3	C-D-G = 76,25-13,75-10			
2	1	A = 100		8 000	100
	2	C-D-F = 76,25-13,75-10			
	3	C-D-G = 76,25-13,75-10			
3	1	A-E = 95-5		36 500	90
	2	C-D-A-F = 55-25-10-10			
	3	C-D-A-G = 55-25-10-10			
4	1	A-E = 95-5	35° C	7 000	100
	2	C-D-F = 76,25-13,75-10			
	3	C-D-G = 76,25-13,75-10			

A = Methylmethacrylat

B = Isobutylmethacrylat

C = Butylmethacrylat

D = Butylacrylat

E = Allylmethacrylat

F = Methacrylsäure

G = N-(2-Methacryloyloxyethyl)ethylenharnstoff

B. Herstellung und anwendungstechnische Prüfung von Dispersionsglanzfarben

Zusammensetzung von 1000 Gew.-Teilen der Farbe

10 Gew.-Teile	Wasser
2 Gew.-Teile	Ammoniak, 25%ig
5 Gew.-Teile	Dispergierhilfsmittel (40% Trockengehalt, Ammoniumpolyacrylat)
4 Gew.-Teile	Entschäumer
14 Gew.-Teile	Filmbildungshilfsmittel (nicht wasserlösliches hochsiedendes Lösungsmittel wie Glykoletheracetat, oder Dicarbonsäureester z. B. Lusolvan FBH)
48 Gew.-Teile	Propylenglykol (zur Verlängerung der offenen Zeit und zur Verbesserung des Wasserrückhaltevermögens)
215 Gew.-Teile	Titandioxid, Rutil-Typ.

Die Mischung wird 20 Minuten bei 4500 upm dispergiert. Dann werden zugesetzt:

617 Gew.-Teile Dispersion nach Beispiel 1—5

85 Gew.-Teile Assoziativer Verdicker auf Acrylharzbasis mit 10% Polymergehalt.

Durch Zusatz von Wasser wird die Farbe auf eine Viskosität von 500 bis 10 000 mPa · s eingestellt. Die Pigment-Volumen-Konzentration muß mit der Art des Pigments abgestimmt werden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß organische Pigmente weniger Glanz ergeben als anorganische Pigmente.

Zur Ermittlung des Blockpunktes wird ein schwach saugendes Papier mittels eines Ziehlineals mit einer 0,1 mm dicken Schicht der Farbe beschichtet und 8 Stunden bei 60 Grad C getrocknet. Aus dem Papier werden 2,5 x 17 cm große Streifen geschnitten, in der Mitte so gefaltet, daß die beschichteten Seiten aufeinanderliegen, und bei schrittweise steigenden Temperaturen jeweils 1 Stunde lang mit 50 g/cm² belastet. Als Blockpunkt wird die Temperatur bezeichnet, bei der sich die Beschichtung gerade noch ohne Beschädigung der Oberfläche wieder trennen läßt.

Die Dispersionsfarben werden mit einer Trockenschichtdicke von 50 bis 70 µm auf eine mit einem handelsüblichen Alkydharzlack beschichtete PVC-Folie aufgetragen und 7 Tage bei 23 Grad C und 50% rel. Luftfeuchtigkeit getrocknet.

Die Haftfestigkeit des Überzugs wird nach dem Gitterschnitt-Tests gemäß DIN 53 151 geprüft. Die Prüfbedingungen werden zusätzlich verschärft, indem man auf die Prüffläche ein Haftklebeband aufbringt und wieder ruckartig abzieht. Der mit diesem Test ermittelte Wert wird als "Trockenhaftung" bezeichnet.

Zur Bestimmung der sogenannten "Naßhaftung" wird der Gitterschnitt-Test gemäß DIN 53 151 nach einer vorangegangenen Wechselbeanspruchung von 8 Stunden Wasserlagerung bei 23 Grad C und anschließender 16stündiger Kältelagerung bei -20 Grad C durchgeführt. Wenn nach 5 derartigen Zyklen keine Blasenbildung und keine Abplatzungen des Anstrichs erkennbar sind, wird im noch gequollenen sowie im trocknen Zustand der Gitterschnitt-Test durchgeführt.

Die Prüfungsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Beispiel Nr.	Glanz*)	Blockpunkt	Trocken-haftung	Verlauf visuell	Naßhaftung Blasenbildung	Abplatzen	Gitterschnitt**) trocken	naß
1	81%	80—90° C	Gt 0/0	sehr gut	keine	kein	Gt 0/0	Gt 0/0
2	—	70° C	—	sehr gut	—	—	—	—
3	78%	70—90° C	Gt 0/0	sehr gut	keine	kein	Gt 0/0	Gt 0/0
4	79%	70—80° C	Gt 0/0	sehr gut	keine	kein	Gt 0/0	Gt 0/0

*) Gardner-Glanzmeßgerät, Meßwinkel 60°

**) Bewertung des Gitterschnitt-Tests:

Die erste Ziffer zeigt in einer von 0 bis 4 gehenden Bewertungsskala abnehmende Haftfestigkeit an. Die zweite Ziffer gibt in gleicher Weise die Haftung nach Aufkleben und Abreißen eines Haftklebebandes an.

Patentansprüche

1. Bindemittel für wäßrige Glanzfarben, enthaltend in einer wäßrigen Phase dispergierte Teilchen eines mehrphasigen Emulsionspolymerisats, das aus
a) einem Kernmaterial mit einer Glasübergangstemperatur über 40° C und
b) einem Schalenmaterial mit einer Glasübergangstemperatur unter 70° C, jedoch mindestens 20 K unter der des Kernmaterials,

aufgebaut ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen einen mittleren Durchmesser unter 200 nm haben und am Aufbau des Schalenmaterials ein Emulsionspolymerisat mit wenigstens 4 Gew.-% einer äthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Carbonsäure und mehr als 80 Gew.-% eines oder mehrerer Monomere der Gruppe Styrol und Alkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest beteiligt ist.

2. Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß am Aufbau des Schalenmaterials ein stickstoffhaltiges Haftmonomer beteiligt ist.

3. Bindemittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Schalenmaterial aus zwei Emulsionspolymerisaten besteht, von denen das eine die überwiegende Menge der Einheiten einer äthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Carbonsäure und das andere die überwiegende Menge der Einheiten des Haftmonomeren enthält.

4. Bindemittel nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als Haftmonomer Einheiten eines äthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomers mit einer Amino-, Ureido- oder N-heterocyclischen Gruppe enthält.

5. Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln für wäßrige Glanzfarben durch mehrstufige radikalische Emulsionspolymerisation in wäßriger Phase, wobei man

a) in der ersten Stufe ein Monomer oder ein Monomergemisch polymerisiert, welches ein Kernmaterial mit einer Glasübergangstemperatur über 40° C ergibt und

b) in den nachfolgenden Stufen zur Bildung eines Schalenmaterials ein oder mehrere Monomergemische polymerisiert, welches ein Emulsionspolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur unter 70° C,

jedoch mindestens 20 K unter der des Kernmaterials, ergibt, dadurch gekennzeichnet, daß man zu Beginn der ersten Stufe die Emulgatorkonzentration so wählt, daß die fertigen Latexteilchen einen mittleren Durchmesser unter 200 nm haben und daß man in den auf die erste Stufe folgenden Stufen ein Monomergemisch polymerisiert, welches wenigstens 4 Gew.-% einer äthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Carbonsäure und mehr als 80 Gew.-% eines oder mehrerer Monomere der Gruppe Styrol und Alkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest enthält. 5

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man einem Monomergemisch zur Bildung des Schalenmaterials eine wirksame Menge eines Haftmonomeren zusetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung des Schalenmaterials die ungesättigte Carbonsäure in einem begrenzten Zeitabschnitt während der Polymerisation des Monomergemisches in entsprechend höherer Konzentration zugesetzt wird. 10

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsionspolymerisation in drei Stufen durchgeführt wird, wobei zur Bildung des Schalenmaterials in der zweiten Stufe ein Monomergemisch polymerisiert wird, welches die überwiegende oder gesamte Menge der ungesättigten Carbonsäure enthält, und in der dritten Stufe ein Monomergemisch polymerisiert wird, welches die überwiegende oder gesamte Menge des Haftmonomeren enthält. 15

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Bildung des Kernmaterials ein Monomergemisch polymerisiert wird, das ein mehrfach äthylenisch ungesättigtes, radikalisch polymerisierbares Monomer enthält. 20